

PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的制备及 高效滤除超细颗粒物性能

王圣程¹, 王存民², 郝雅馨², 朱桂英³, 李欣雨², 宋欣译²,
张明明⁴, 徐欢³, 何新建²

(1. 徐州工程学院土木工程学院, 徐州 221018; 2. 中国矿业大学安全工程学院, 徐州 221116;
3. 中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116; 4. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012)

摘要 通过微波辅助法制备了具有高比表面积的咪唑酸分子筛框架-8(ZIF-8)纳米片(ZIF-8-NS), 并将其作为纳米电介质均匀分散到聚乳酸(PLA)溶液中, 通过静电纺丝技术制备了 ZIF-8-NS 功能化 PLA(PLA/ZIF-8-NS)纳米纤维膜; 研究了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的微观结构及性能. 结果表明, ZIF-8-NS 的加入使 PLA/ZIF-8-NS 纤维明显细化(平均直径 253 nm), 且纤维表面粗糙度提升; PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的表面电位达到 10.4 kV, 介电常数达到 2.71, 表现出优异的电荷存储能力; PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜对颗粒物的滤除性能优异, 在 85 L/min 的高空气流速下对 PM_{0.3} 和 PM_{0.3-2.5} 的过滤效率分别达到 95.57% 和 99.95%, 空气阻力为 305.3 Pa, 且过滤 360 min 后对 PM_{0.3} 仍能保持 98.50% 的高过滤效率; PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜还具有优异的抗菌性能, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到了 99.9%. 研究表明, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜在实现长效低阻颗粒物滤除方面具有巨大潜力, 能够为高尘环境作业人员的呼吸健康防护提供重要保障.

关键词 聚乳酸; 纳米纤维膜; 咪唑酸分子筛框架-8 纳米片; 界面极化; 长效过滤

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240426

ZIF-8 Nanosheet-functionalized Poly(lactic acid) Nanofibrous Membranes for Efficient Filtration of Ultrafine Particles

WANG Shengcheng¹, WANG Cunmin², HAO Yaxin², ZHU Guiying³, LI Xinyu²,
SONG Xinyi², ZHANG Mingming⁴, XU Huan³, HE Xinjian^{2*}

(1. School of Civil Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China;

2. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

4. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract Zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanosheets (ZIF-8-NS) with high specific surface area were

收稿日期: 2024-09-14. 网络首发日期: 2024-11-25.

联系人简介: 何新建, 男, 博士, 教授, 主要从事职业健康与个人防护装备方面的研究. E-mail: xinjian.he@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52174222, 52003292)、国家重点研发计划项目(批准号: 2023YFC3011704)、中国矿业大学研究生创新计划项目(批准号: 2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL276, 2024WLKXJ140, 2024WLJCRCZL195)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2024-10958, 2024-10967)和江苏省研究生科研与实践创新计划项目(批准号: KYCX24_2917, SJCX24_1047, KYCX24_2914, KYCX24_2937)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 52174222, 52003292), the National Key Research and Development Program, China(No. 2023YFC3011704), the Graduate Innovation Program of China University of Mining and Technology, China (Nos.2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL276, 2024WLKXJ140, 2024WLJCRCZL195), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Nos.2024-10958, 2024-10967) and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China(Nos. KYCX24_2917, SJCX24_1047, KYCX24_2914, KYCX24_2937).

prepared by micro-assisted synthesis method, and uniformly dispersed into poly (lactic acid) (PLA) solution as nano-dielectrics, then ZIF-8-NS-functionalized PLA (PLA/ZIF-8-NS) nanofibers were prepared by electrospinning to improve the filtration efficiency and to achieve the long-lasting respiratory protection for the operators. The microstructure and properties of the prepared PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membranes were investigated. It was found that the addition of ZIF-8-NS resulted in a significant refinement of PLA/ZIF-8-NS fibers (253 nm) and an increase in fiber surface roughness. The surface potential of PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membrane reached 10.4 kV and the dielectric constant reached 2.71, demonstrating excellent charge storage capability. At the same time, the PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membrane was given excellent filtration performance for ultrafine particles, and the filtration efficiency for $PM_{0.3}$ and $PM_{0.3-2.5}$ reached 95.57% and 99.95% respectively under the high air flow rate of 85 L/min, with an air resistance of 305.3 Pa, and the filtration efficiency for $PM_{0.3}$ still maintained at a high level of 98.50% after 360 min of filtration. In addition, the PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membrane exhibited superior antimicrobial properties, with an inhibition rate of 99.9% against *Staphylococcus aureus*. These results indicate that PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membranes have great potential to achieve long-term filtration and low resistance to ultrafine particles, which can provide an important safeguard for respiratory health protection of personnel operating in high dust concentration environment.

Keywords Poly (lactic acid); Nanofibrous membrane; Zeolite imidazolate framework-8 nanosheets; Interface polarization; Long-term filtration

近年来,悬浮粉尘颗粒物造成的空气污染对环境及人类的健康造成了巨大威胁,尤其对从事矿山开采、机械制造及建筑等接触粉尘的职业及工种的人员^[1,2]。长期处于高尘环境中的人吸入大量细微粉尘颗粒物后不仅会直接导致呼吸系统疾病,还可能造成全身系统的健康损害^[3]。大量研究表明,长期接触粉尘颗粒物会使人患呼吸道疾病、尘肺、肺功能下降及心血管疾病等的概率增加,严重威胁人类的生命健康^[4-6]。据不完全统计,截止到2024年,我国累计尘肺病患者的人数已超过92.6万,约占患职业病总人数的90%。开发高效去除颗粒物的高性能过滤器可保护人们免受粉尘颗粒物的危害。纤维过滤器已被开发用于防止颗粒物污染。传统的纤维过滤器通常采用熔喷聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯制成,然后利用高压电晕放电诱导纤维极化以提高过滤效率^[7-9]。然而,较差的电荷存储性能和较粗的纤维直径(1~5 μm)无法保证对空气颗粒物的高效过滤,并且在高湿和高温等环境下电荷很容易快速消散(<4 h)^[10];同时,不可生物降解过滤器的频繁更换加剧了塑料污染,对生态系统构成巨大威胁^[11,12]。因此,开发具有高电荷存储容量和长使用寿命的生物降解膜过滤器迫在眉睫。

生物基聚乳酸(PLA)因具有优异的加工性能和机械性能而成为制备高性能过滤材料的有力竞争者^[13-15]。近年来,基于静电纺丝技术制备不同形貌结构的纤维过滤膜在空气过滤领域备受关注^[16-18]。研究表明,通过静电纺丝技术制备的PLA纤维膜可以实现对颗粒物的有效滤除^[19],但由于PLA纤维存在介电常数较低、原位驻极能力较弱和极化能力差等缺点,在实现对可入肺颗粒物($PM_{0.3}$)的高效滤除方面仍存在较大的提升空间。尽管可以通过增加纤维膜的厚度来减小纤维堆叠产生的孔径,通过物理拦截提高拦截效率,实现对 $PM_{0.3}$ 的高效滤除,但厚度的增加会导致空气阻力的骤增,降低佩戴的舒适性,不利于安全作业^[20]。因此,制备具有超细纤维直径、高表面电荷和高电荷存储能力的PLA纳米纤维膜,对于实现长效滤除 $PM_{0.3}$ 、保证佩戴舒适性、确保绿色可持续性的目标具有重要意义。

金属有机框架(MOF)材料是一类新型的有机-无机复合材料,通过精心设计的有机配体与金属离子或金属簇之间的配位相互作用,可构建出具有独特分子内孔隙结构的杂化体系^[21]。这类材料具有极高的孔隙率、极低的密度、异常大的比表面积以及孔道结构的规整性、孔径的可调控性和拓扑结构的丰富多样性等特征,给高性能空气过滤材料的制备带来了前所未有的设计灵活性和应用潜力^[22]。其中,咪唑酸分子筛框架-8(ZIF-8)作为新兴的多孔纳米晶体,可以作为驻极体来改善PLA纤维的极化性能和电荷存储能力。最近的研究表明,ZIF-8可显著改善PLA纤维的介电性能,提高PLA基纤维过滤膜的过滤效率^[23]。Zhu等^[24]使用“电纺丝-电喷雾”相结合的策略制备了PLA@ZIF-8纳米纤维膜,其在85 L/min的空气流速下对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率可以达到97.1%,空气阻力为592.5 Pa。尽管他们在PLA纤

维表面锚定 ZIF-8 提高了 PM 的过滤效率,但在 PLA 纤维表面锚定 ZIF-8 很难完全激发电场对 PLA 的极化,导致在纳米纤维中产生的电荷陷阱较少,从而削弱纤维的电荷存储能力. Dai 等^[25]将 ZIF-8 掺入 PLA 中制备了多孔 PLA 膜,其在 1.5 L/min 的空气流速下对 PM_{2.5} 的过滤效率达 94.61%. 然而, ZIF-8 在纺丝溶液中的分散性较差,不可避免地会导致纳米晶体的团聚和沉积,使 ZIF-8 难以在纳米纤维中均匀分散,从而导致 ZIF-8 与 PLA 之间的界面极化存在偶然性,削弱了 PLA 的原位驻极体性能,因此对 PM_{0.3} 的过滤性能仍有待提高.

本文采用微波辅助合成法制备了具有高比表面积和高分散稳定性的 ZIF-8 纳米片(ZIF-8-NS). 在高压电场作用下,通过静电纺丝将 ZIF-8-NS 加入到 PLA 纳米纤维中,以提高 PLA 纤维的原位驻极体性能和极化性能,获得了具有优异界面极化性能的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜. 微波辅助合成的 ZIF-8-NS 具有均匀可控的片状结构,引入到 PLA 溶液中可显著提高纺丝溶液的电导率,使得纤维的直径从 476 nm 逐渐细化到 253 nm. 此外, ZIF-8-NS 的片状结构具有高比表面积,有利于实现其在纺丝溶液中的均匀分散,增强 ZIF-8-NS 与 PLA 的界面接触面积,显著改善 PLA 纳米纤维的驻极体效应和界面极化性能,促进纳米纤维中深层电荷陷阱的产生,赋予了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜高的介电常数(2.71)、表面电位(10.4 kV)和电荷存储能力,从而使 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜对颗粒物表现出优异的滤除性能. 在多种过滤机制的协同作用下, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜在 85 L/min 的高空气流速下对 PM_{0.3} 和 PM_{0.3-2.5} 的过滤效率分别达到 95.57% 和 99.95%,且空气阻力仅为 305.3 Pa. 在 6 h 的长效过滤测试(空气流速 32 L/min)中, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜对 PM_{0.3} 的过滤效率始终保持在 98.50% 以上. 此外, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜对大肠杆菌的抑菌率可达 92.0%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.9%. 综上所述, ZIF-8-NS 增强的界面极化 PLA 纳米纤维膜实现了高效低阻的空气过滤性能,不仅为 PLA 基纤维过滤材料的发展提供了新的思路,也可为在高尘环境中工作人员的呼吸健康防护提供重要保障.

1 实验部分

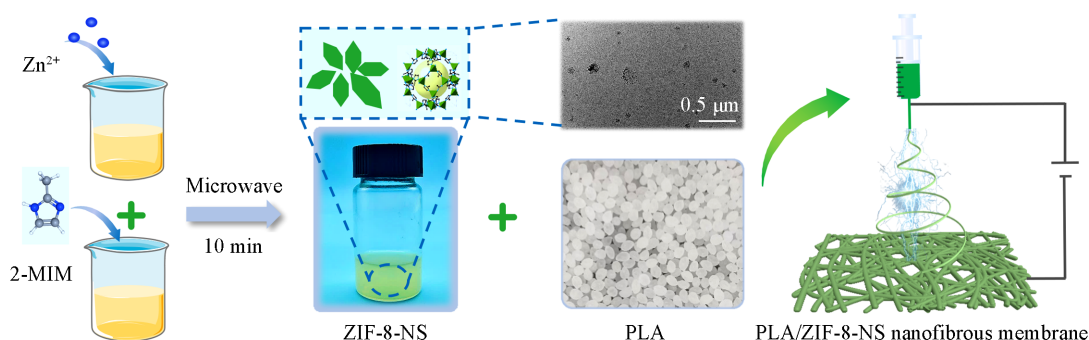
1.1 试剂与仪器

聚乳酸(商品名 Luminy LX175, $M_w=1.63 \times 10^5$, *L*-异构体的立体化学纯度为 96%), 泰国道达尔科碧恩公司; 六水合硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 和 2-甲基咪唑(2MIM), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 二氯甲烷(DCM)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 上海阿拉丁化学有限公司.

TL-Pro-BM 型静电纺丝机, 深圳市通力微纳科技有限公司; SU8220 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM), 美国 FEI 公司; Spectrum 3 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 PerkinElmer 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪(XRD), 德国布鲁克 AXS 公司; FMX003 型静电测试仪, 深圳市依工斯诺科恩静电有限公司; WK-6500B 型介电测试仪, 英国 Wayne Kerr Electronic 公司; 3910 Nanoscan SMPS 型纳米颗粒粒径谱仪、3330 型光学颗粒物粒径谱仪和 AP800 型微压计, 美国 TSI 公司; Testo 450-V1 型流量计, 德国德图集团.

1.2 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的制备

PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的制备过程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Schematic diagram describing the preparation process of PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membranes

1.2.1 微波辅助法制备 ZIF-8-NS 采用微波辅助法制备 ZIF-8-NS. 首先, 将 4 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4 mmol $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 分别溶于 70 mL DMF 中, 待搅拌均匀后将两种溶液在室温下混合, 并超声振荡 5 min 以确保两种溶液混合均匀; 随后, 将混合物置于聚四氟乙烯反应器中, 在 800 W 微波辐照下, 于 150 °C 加热 10 min, 然后冷却至室温; 最后, 在室温下继续搅拌 12 h, 得到淡黄色液体, 即 ZIF-8-NS 在 DMF 中的悬浮液.

1.2.2 静电纺丝液的制备 将 1 g PLA 溶解于 7 mL DCM 与不同体积(3, 2, 1 和 0 mL)DMF 的混合溶液中, 在 30 °C 下搅拌 5 h, 制备 PLA 溶液; 然后将不同体积(0, 1, 2 和 3 mL) ZIF-8-NS 的 DMF 悬浮液分别加入到 PLA 溶液中; 最后, 将混合溶液超声处理 30 min, 使 ZIF-8-NS 在纺丝溶液中均匀分散.

1.2.3 静电纺丝制备 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜 将含有不同质量 ZIF-8-NS 的纺丝溶液装入 5 mL 注射器中, 针尖处有 22 G 不锈钢针; 设置金属尖端与收集器之间的距离为 15 cm, 控制喷射速度为 0.5 mL/h; 针上施加 +22 kV 的电压, 集电极上施加 -10 kV 的电压. 在 (25 ± 5) °C、相对湿度 (RH) 为 (60 ± 5)% 的条件下, 以 1000 r/min 的滚动速度将纳米纤维收集到基重为 20 g/m² 的 PLA 非织造布上, 得到 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜; 将所制备的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜于 40 °C 干燥 12 h, 以稳定 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的表面电荷. 根据纺丝溶液中 ZIF-8-NS 悬浮液的加入体积(0, 1, 2, 3 mL), 将所制备的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜分别命名为 Pure PLA, PLA/ZIF-8-NS1, PLA/ZIF-8-NS2 和 PLA/ZIF-8-NS3.

1.3 电活性评价

通过非接触式静电测量仪测量 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的表面电位. 为了确保测量数据的准确性, 采用五点法测量并通过计算确定其平均值和误差. 采用介电测试仪测定了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的介电常数. 首先对样品膜的厚度进行测量, 然后将样品膜的两侧分别贴附上直径为 6 mm 的铜箔片, 制作成简易电容器, 然后测试样品膜介电频谱的变化.

1.4 颗粒物滤除性能测试

为了确定纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的过滤效率, 通过自主组建的过滤测试系统测试了其在不同空气流速时对颗粒物的滤除效率. 为确保测试的稳定性, 搭建了一台尺寸为 2 m × 1.5 m × 2 m 的密封腔室, 内部放置 2 台气溶胶发生器来产生尺寸为 10 nm ~ 10 μm 的气溶胶颗粒, 同时腔室内的四角分别放置了 4 台小型循环扇, 以确保所营造的多尘环境中的悬浮颗粒物浓度均一. 首先, 将纳米纤维膜放置到内径为 10 cm 的圆形过滤测试装置上; 然后, 通过抽气泵控制空气流速分别为 32 L/min 和 85 L/min, 测试纳米纤维膜的过滤性能. 使用微压力计评估了空气阻力 (ΔP , Pa). 使用颗粒计数器测量纳米纤维膜前端和后端的颗粒物浓度, 以评估膜的过滤效率 (η , %). 通过下式计算膜的质量因子 (QF, Pa⁻¹):

$$\text{QF} = \frac{-\ln(1 - \eta)}{\Delta P} \quad (1)$$

1.5 抗菌性能测试

以大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 作为实验细菌, 评估了纳米纤维膜的抗菌性能. 实验前, 所有的培养皿和组件均使用高压灭菌器进行灭菌. 首先, 将细菌细胞加入营养肉液中, 于 37 °C 培养箱中孵育 18 h; 然后, 用无菌生理盐水稀释营养肉液, 获得细胞计数为 1×10^7 CFU/mL 的细菌溶液; 将半径为 1.6 cm 的圆形 Pure PLA 和 PLA@ZIF-8-NS3 纳米纤维膜分别放置在反应器中, 加入 200 μL 细菌溶液后在阳光下辐照 10 min, 然后用无菌生理盐水稀释细菌溶液至所需的菌落计数浓度; 最后, 将 500 μL 处理过的细菌溶液均匀分散在琼脂培养基上, 并在恒温器中于 37 °C 培养 24 h, 测定菌落数量. 采用相同的方法培养未经过纳米纤维膜处理的菌落作为空白组.

2 结果与讨论

2.1 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的表征分析

2.1.1 ZIF-8-NS 的形态特征与组成分析 图 1(A)~(C) 示出了微波辅助合成的 ZIF-8-NS 的形态和结构. 与常规的菱形十二面体 ZIF-8 晶体不同, ZIF-8-NS 呈现出独特的不规则片状形貌, 晶体尺寸约为

500 nm, 厚度约为 60 nm. 纳米级的厚度会使 ZIF-8-NS 具有更高的比表面积和接触位点, 有利于提高其与 PLA 之间的界面极化^[26,27]. TEM 能谱成像的元素分布[图 1(D)~(G)]证实了 ZIF-8-NS 中主要包含 N, Zn 和 O 3 种元素, 通过分析元素的原子分数可以发现, Zn 元素的原子分数最高, 可达到 53.28%, O 元素的原子分数达到 43.48%, N 元素的原子分数为 3.24%[图 1(H)]. 此外, 3 种元素在 ZIF-8-NS 中的均匀分布也进一步证明通过微波辅助法制备出了 ZIF-8-NS.

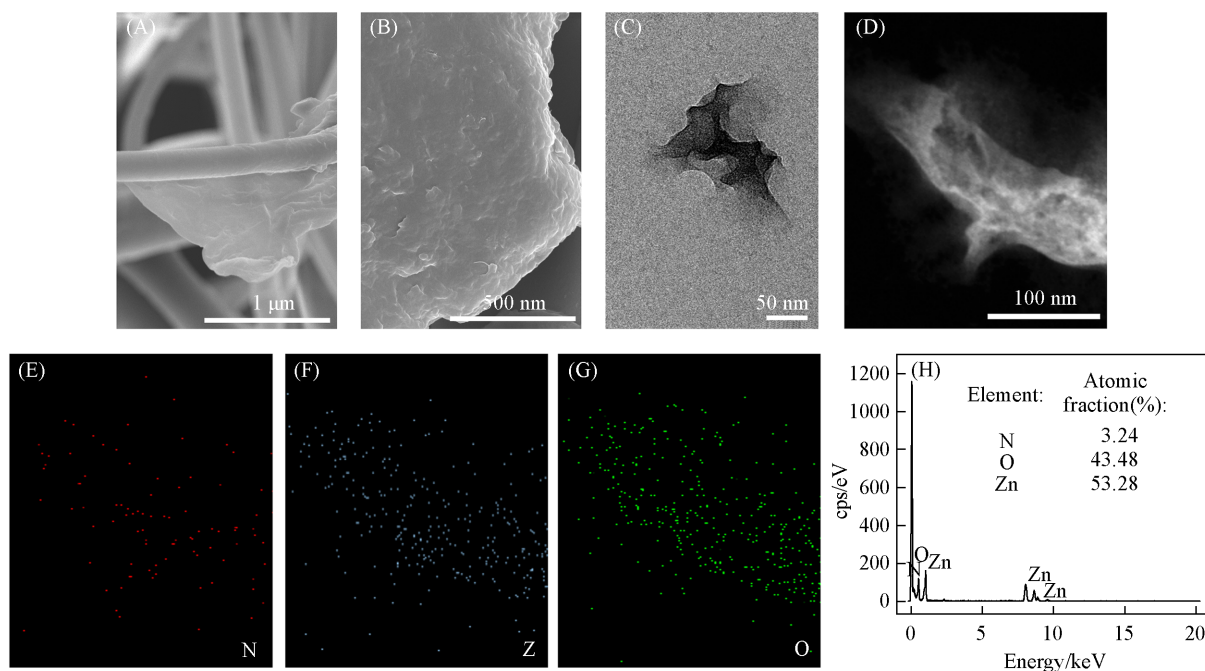


Fig. 1 SEM(A, B) and TEM(C) images, TEM image(D) and element mappings(E—G) and EDS spectrum(H) of ZIF-8-NS

2.1.2 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的形态分析 为了分析 ZIF-8-NS 的加入对 PLA 纳米纤维的影响规律, 通过扫描电子显微镜观察了静电纺 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的形态演变. 图 2(A₁)和(A₂)示出了 Pure PLA 的纤维形貌. 可见, 纤维的表面光滑, 这会减少对颗粒物的拦截位点, 从而降低了物理拦截的成功率. 而 ZIF-8-NS 的加入对纤维的形貌产生了极大的影响[图 2(B)~(D)], 在纤维膜中出现了极细的纤维, 并且纳米纤维表面逐渐变得粗糙, 纳米突起明显.

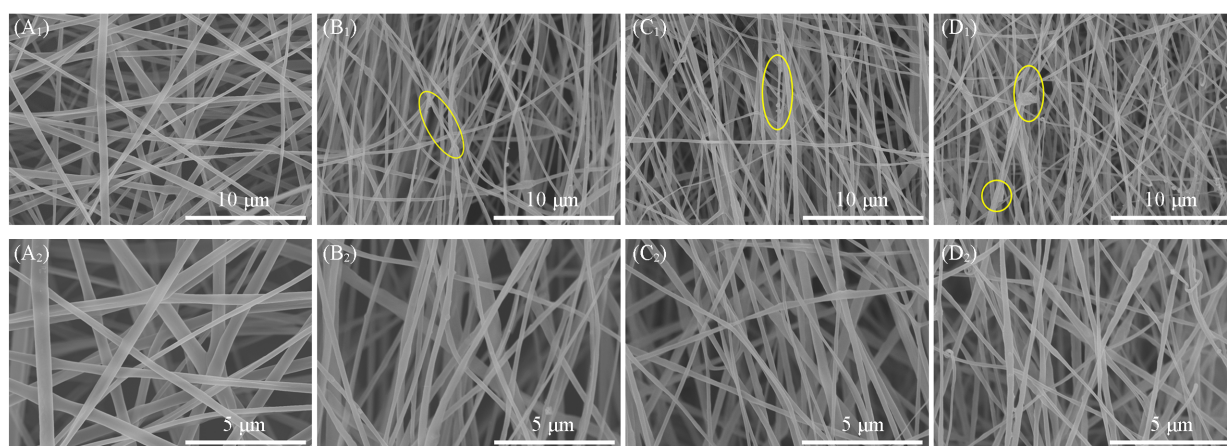


Fig. 2 SEM images of Pure PLA(A₁, A₂), PLA/ZIF-8-NS1(B₁, B₂), PLA/ZIF-8-NS2(C₁, C₂) and PLA/ZIF-8-NS3(D₁, D₂) nanofibrous membranes

由图 3 可以看出, 随着纺丝液中 ZIF-8-NS 含量的增加, 纳米纤维的直径更加细化[平均直径(\bar{D})从

Pure PLA 的 476 nm 明显减小到 PLA/ZIF-8-NS3 的 253 nm], 并且直径分布变窄, 直径分布更加均匀. 纤维的细化是由于 ZIF-8-NS 的高电导率可显著提高纺丝溶液的导电性. 在静电纺丝过程中, 高压电场的作用使得溶液储存电荷的能力增强, 提高了纤维的极化能力, 从而使纤维细化. 当 ZIF-8-NS 的添加量增多时, 纤维的细化更加明显且分布更加均匀, 这主要也是由于大量 ZIF-8-NS 在纺丝溶液中的分散可以更好地调控纺丝射流的导电性, 从而赋予射流更强的延伸性, 有利于更好地控制纤维直径.

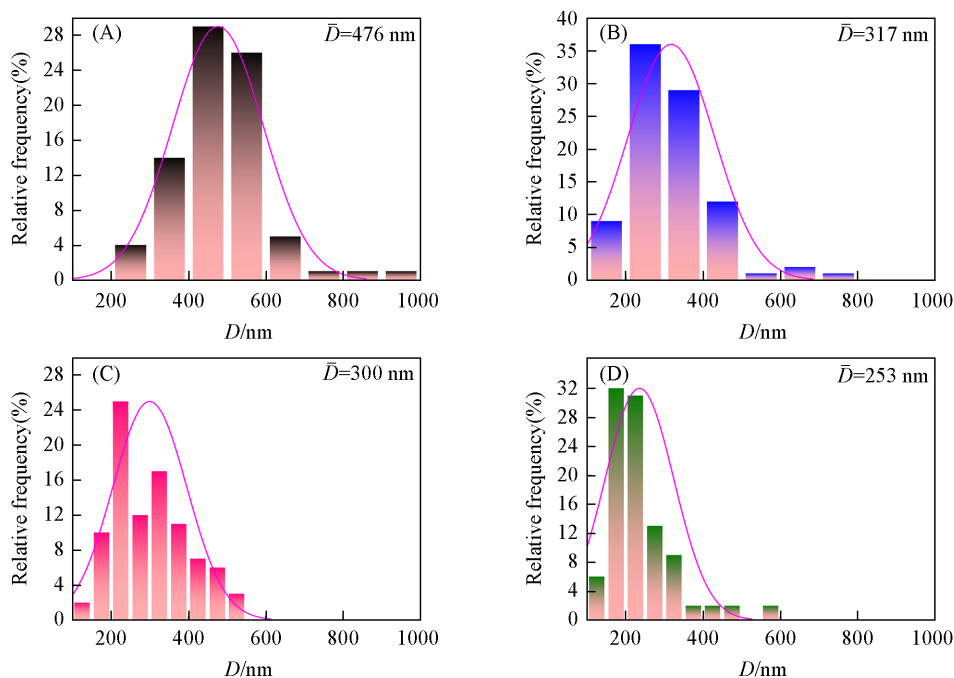


Fig. 3 Diameter distribution of Pure PLA(A), PLA/ZIF-8-NS1(B), PLA/ZIF-8-NS2(C) and PLA/ZIF-8-NS3(D) nanofibrous membranes

2.1.3 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的 XRD 与 FTIR 分析 图 4(A) 示出了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的 XRD 图谱. 与 Pure PLA 纳米纤维膜相比, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜在 $2\theta=12.4^\circ$ 处出现归属于 ZIF-8 (112) 晶面的特征峰, 表明 ZIF-8-NS 被成功加入到 PLA 纳米纤维中^[27]. ZIF-8-NS 的成功加入可以促使纳米纤维中 PLA 非晶区与 ZIF-8-NS 结晶区发生界面极化, 这对于改善纳米纤维膜的电活性具有重要意义^[28].

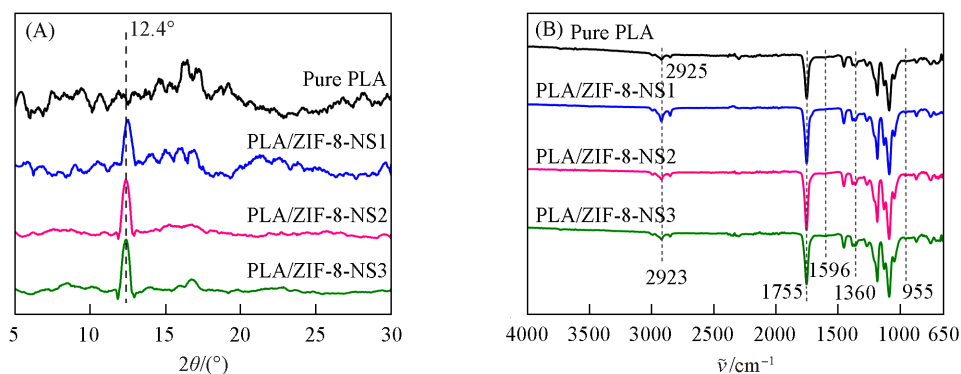


Fig. 4 XRD patterns(A) and FTIR spectra(B) of Pure PLA, PLA/ZIF-8-NS1, PLA/ZIF-8-NS2 and PLA/ZIF-8-NS3 nanofibrous membranes

通过 FTIR 进一步对 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的微观结构进行了分析[图 4(B)]. 图中 2925 cm^{-1} 附近为 PLA 中 —C—H 的振动峰, 随着 ZIF-8-NS 的添加, 该峰值从 Pure PLA 的 2925 cm^{-1} 逐渐红移到 PLA/ZIF-8-NS3 的 2923 cm^{-1} ; 同时, 归属于 PLA 中 C=O 的拉伸振动的峰值也从 Pure PLA 的 1752 cm^{-1} 蓝

移到PLA/ZIF-8-NS3的 1755 cm^{-1} 。—C—H和C=O特征峰的移动主要归因于ZIF-8-NS的加入提高了纺丝溶液的电导率,进而改善了PLA分子链在电场中的极化性能,从而诱导—C—H和C=O等官能团产生极化偏转。此外,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的FTIR光谱在 1596 cm^{-1} 处出现的新峰证明了酰胺基团的存在,这表明纳米纤维中存在ZIF-8-NS^[29]。而在 955 cm^{-1} 处的吸收峰归属于具有高电活性的 β 相。可以看出,随着ZIF-8-NS添加量的增加,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜中 β 相的峰强度得到了增强,这表明ZIF-8-NS的加入有利于诱导纳米纤维中电活性 β 相的产生,这对于改善纳米纤维膜的驻极性能和极化性能具有重要意义。

2.2 PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的性能

2.2.1 PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的电活性

纤维膜上驻存的表面电荷是实现颗粒高效静电吸附的基础^[30]。图5(A)示出了PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的表面电位。可以看出,Pure PLA纳米纤维膜的表面电位为3.5 kV,而PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的表面电位达到了10.4 kV。这可归因于以下几点:(1)在静电纺丝过程中,施加的高正电压直接将电荷注入纺丝溶液中,促使体积电荷和表面电荷的形成;(2)ZIF-8-NS具有高 ζ 电位和高比表面积,可以提供更多的接触位点,使得ZIF-8-NS与PLA的界面接触增多,从而引起界面极化增强,有利于界面极化电荷的产生^[31]; (3)ZIF-8-NS在电场中被极化并诱导C=O偶极子的取向产生偶极电荷。

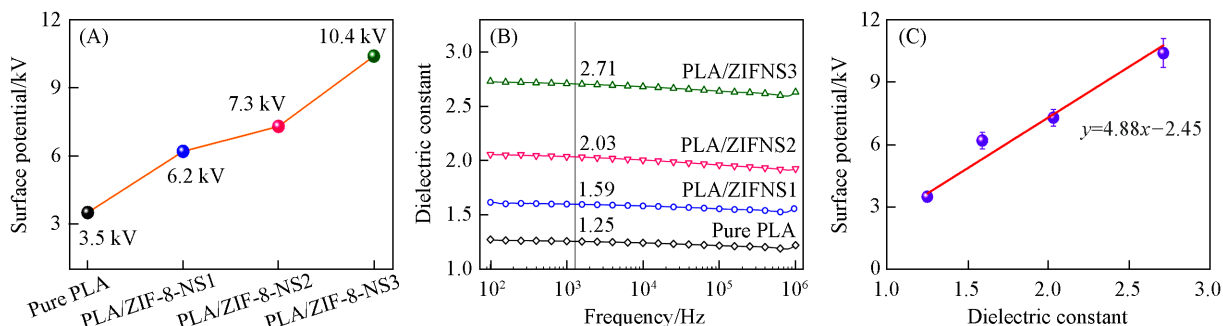


Fig. 5 Surface potential(A), dielectric constant(B) and linear relationship between surface potential and dielectric constant(C) for Pure PLA, PLA/ZIF-8-NS1, PLA/ZIF-8-NS2 and PLA/ZIF-8-NS3 nanofibrous membranes

纤维膜电荷存储能力的增强能够极大地减少电荷的流失,这对于保证纤维膜能够具有长效稳定的过滤效率具有重要意义^[32]。图5(B)示出了不同纤维膜的介电常数。纤维膜的介电常数从Pure PLA纳米纤维膜的1.25逐渐增加到PLA/ZIF-8-NS3的2.71。电荷存储能力的增强可能是由于ZIF-8-NS和PLA之间电子传递性能的差异促使界面极化增强和深电荷陷阱产生所致。此外,通过将纤维膜的表面电位和介电常数进行拟合分析可见,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的介电常数与表面电位之间存在明显的线性关系($y = 4.88x - 2.45$) [图5(C)],这表明PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜表面电位的显著增加与介电常数的增加密切相关。

2.2.2 PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的过滤性能

图6(A)示出了纳米纤维膜在空气流速为32 L/min和85 L/min时对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率。可以看出,随着空气流速的增加,Pure PLA纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率从95.33%下降到89.42%;而PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率保持了较高的稳定性,尤其是PLA/ZIF-8-NS3纳米纤维膜的过滤效率仅从98.58%降低到了95.57%。纯Pure PLA纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率急剧下降可能是由于空气流速的提高导致纤维膜表面静电荷的过多耗散,而对于PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜,ZIF-8-NS和PLA之间的界面极化诱导了深层电荷陷阱的产生,电荷存储能力增强,有效阻止了高空气流速下电荷的耗散,保证了对 $\text{PM}_{0.3}$ 的高效过滤。由图6(A)可以清楚地看出,在相同空气流速下,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率要均高于Pure PLA纳米纤维膜,且随着ZIF-8-NS添加量的增加,纳米纤维膜的过滤效率亦呈现出增加的趋势。当空气流速85 L/min时,对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率从Pure PLA的89.42%逐渐增加到PLA/ZIF-8-NS3的95.57%。这表明ZIF-8-NS

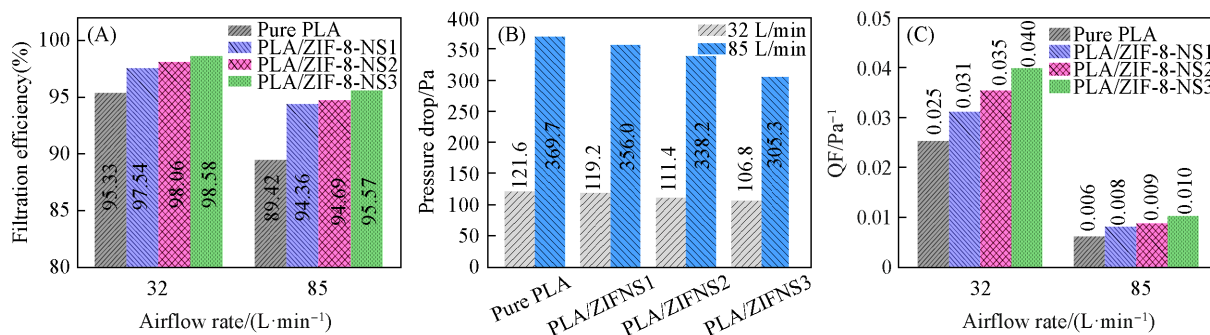


Fig. 6 Filtration efficiency for $PM_{0.3}$ (A), air resistance(B) and quantity factor(QF)(C) for filtering $PM_{0.3}$ of Pure PLA and PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membranes

的加入可以显著地改善PLA纳米纤维膜的过滤效率。

空气阻力作为评价纤维膜过滤性能的另一重要指标,对于保证佩戴者使用时的舒适性具有重要意义^[33]。图6(B)示出了不同纤维膜在32和85 L/min的空气流速下空气阻力的变化情况。随着ZIF-8-NS添加量的增加,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的压降逐渐降低。在空气流速为85 L/min时,空气阻力从Pure PLA纳米纤维膜的369.7 Pa降低到PLA/ZIF-8-NS3的305.3 Pa。这主要是由于纤维的细化以及纤维表面的纳米凸起促进了空气滑移效应。由图6(C)可见,由于对 $PM_{0.3}$ 过滤效率的提高和空气阻力的降低,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜滤除 $PM_{0.3}$ 的QF随着ZIF-8-NS含量的增加而增大。在空气流速为32 L/min时,纳米纤维膜滤除 $PM_{0.3}$ 的QF从Pure PLA的0.025 Pa⁻¹增加到了PLA/ZIF-8-NS3的0.040 Pa⁻¹;在空气流速为85 L/min时,纳米纤维膜滤除 $PM_{0.3}$ 的QF从Pure PLA的0.006 Pa⁻¹增加到了PLA/ZIF-8-NS3的0.010 Pa⁻¹。

此外,对纳米纤维膜过滤 $PM_{0.3-2.5}$ 的性能也进行了进一步的探索。由图7(A)可见,当空气流速为32 L/min时,Pure PLA的过滤效率为98.42%;随着ZIF-8-NS的加入,PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的过滤效率达到了99.96%;即使在85 L/min的高空气流速时,PLA/ZIF-8-NS3的过滤效率仍达到了99.96%。这主要归因于:(1) PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜表面电荷的增多提高了其对超细颗粒物的静电吸附;(2)纤维的细化减小了纳米纤维膜上纤维之间的孔径,有利于对颗粒物的拦截^[34]。图7(B)示出了纳米纤维膜滤除 $PM_{0.3-2.5}$ 的QF。结果表明,由于提高的过滤效率和降低的空气阻力,PLA/ZIF-8-NS3滤除 $PM_{0.3-2.5}$ 的QF最大,在空气流速为32 L/min时为0.074 Pa⁻¹,在空气流速为85 L/min时为0.025 Pa⁻¹。图7(C)示出了PLA/ZIF-8-NS3纳米纤维膜过滤颗粒物之后的SEM图像。可以发现,纤维的细化以及纤维表面粗糙度的增加为颗粒物的拦截和吸附提供了更多的接触位点,提高了拦截效率。此外,纤维膜带有的静电荷对超细颗粒物的静电吸附也进一步阻止了颗粒物的穿透。

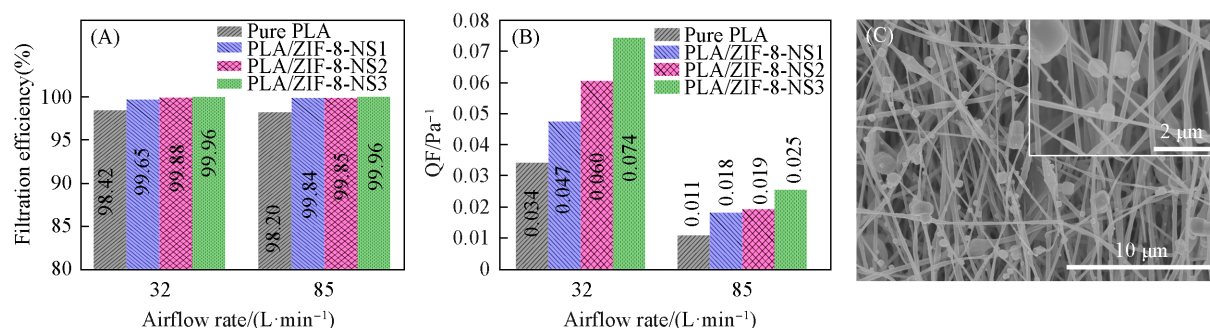


Fig. 7 Filtration efficiency for $PM_{0.3-2.5}$ (A) and QF for filtering $PM_{0.3-2.5}$ (B) of Pure PLA and PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membranes, and SEM image of PLA/ZIF-8-NS3 nanofibrous membrane after filtration(C)

Inset: enlarged image of PLA/ZIF-8-NS3.

2.2.3 PLA/ZIF-8-NS纳米纤维膜的长效过滤性能 长效稳定的过滤性能是保证薄膜长时间防护功能的重要参量^[35]。图8(A)示出了在85 L/min的高空气流速下Pure PLA和PLA/ZIF-8-NS3两种纳米纤维膜在

360 min 内对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率的变化. 可以看出, 随着过滤时间的延长, Pure PLA 的过滤效率从初始的 95.57% 降低到了 360 min 时的 89.40%; 而 PLA/ZIF-8-NS3 纳米纤维膜的过滤效率仅从 98.70% 降低到 98.50%, 对 $PM_{0.3}$ 的过滤性能保持稳定.

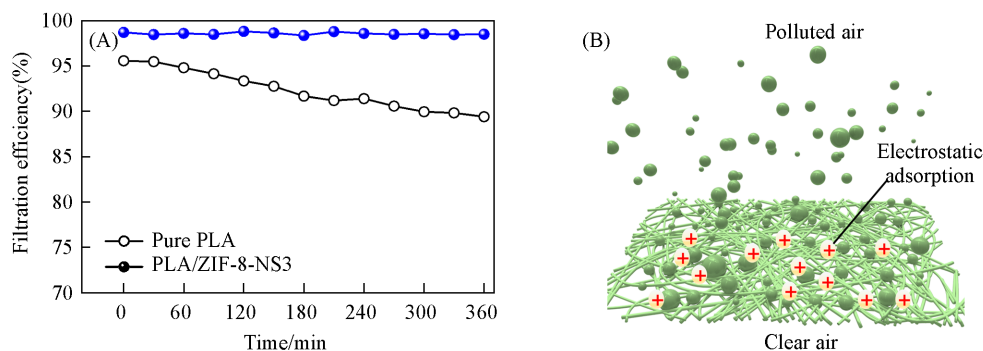


Fig. 8 Long-term filtration performance(A) and filtration mechanisms(B) of PLA/ZIF-8-NS3 nanofibrous membrane

PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜保持长效过滤稳定性的机理如图 8(B) 所示: 主要是由于高的介电常数和深度电荷陷阱的产生有效地提高了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的电荷存储能力, 从而极大地降低了在使用过程中静电荷的耗散, 这有利于实现对颗粒物的长效静电吸附.

2.2.4 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的抗菌性能 ZIF-8-NS 具有优异的光催化抗菌性能^[36]. 利用这一特性, 选择 *E. coli* 和 *S. aureus* 作为典型的革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌来评估 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的抗菌性能. 先使用 PLA/ZIF-8-NS3 纳米纤维膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 进行灭活, 然后再进行培养, 记录空白组以及灭活、培养后两种细菌的菌落数量, 并计算抗菌效率. 由图 9(A) 可见, PLA/ZIF-8-NS3 纳米纤维膜表现出卓越的抗菌性能, 对 *E. coli* 的抑菌率为 92.0%, 对 *S. aureus* 的抑菌率为 99.9%, 说明经 ZIF-8-NS 功能化的纳米纤维膜在破坏细菌细胞和杀灭细菌方面具有良好的效果.

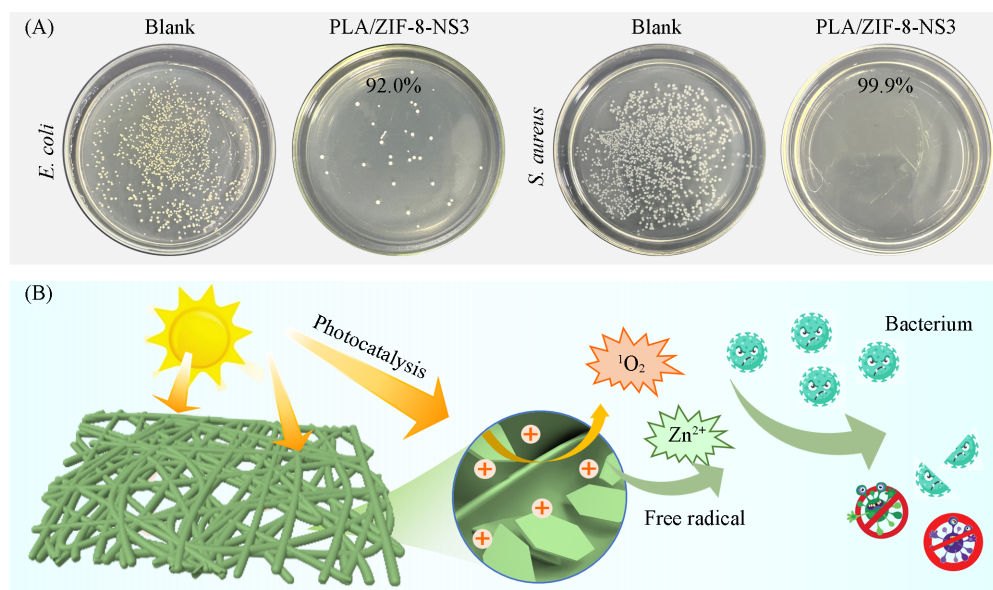


Fig. 9 Antimicrobial performance(A) and antibacterial mechanism(B) of PLA/ZIF-8-NS nanofibrous membrane

图 9(B) 示出了 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的抗菌机制. PLA/ZIF-8-NS 在有光照条件下可以有效地激活氧, 使 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜产生具有杀菌活性的自由基活性氧 (ROS), ROS 会与细菌细胞膜蛋白相互作用, 破坏细菌结构并最终导致细菌死亡, 从而表现出优异的抗菌性能. 另一方面, ZIF-8-NS 释放出的金属离子 (Zn^{2+}) 可通过与细菌的细胞膜蛋白质结合破坏细菌结构, 导致细胞内分子

泄漏和细胞死亡^[37]。此外, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的超高表面静电电位也使其可以拦截空气中的一些细菌。

3 结 论

通过微波辅助法制备了 ZIF-8-NS, 其具有独特的片状结构、高的比表面积和多的接触位点, 有利于提高其在 PLA 溶液中的分散性, 改善纺丝溶液导电性。在高压静电场的作用下, ZIF-8-NS 的加入显著改善了 PLA 纤维形态, 使纤维直径细化到 253 nm, 诱导了纤维表面粗糙度的提高, 有利于提高纳米纤维膜对颗粒物的物理拦截。所制备的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜的表面电位和介电常数分别提高到 10.4 kV 和 2.71, 优化了电荷存储能力, 有利于改善其对超细颗粒物的静电吸附作用。此外, PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜展现出了优异的过滤性能, 在 85 L/min 的高空气流速下, 对 PM_{0.3} 的过滤效率可达 95.57%, 对 PM_{0.3-2.5} 的过滤效率可达 99.95%, 且空气阻力控制在 305.3 Pa, 显著优于对比样品 Pure PLA。PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜在空气流速为 85 L/min 的条件下, 经过 360 min 的长效过滤后对 PM_{0.3} 的过滤效率仍保持在 98.50%, 表现出极高的过滤稳定性。此外, 在光照条件下, 所制备的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜对大肠杆菌抑菌率可达 92.0%, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到了 99.9%。集多重过滤机制与优异抗菌性能于一体的 PLA/ZIF-8-NS 纳米纤维膜可极大地拓展 PLA 纤维膜在空气过滤领域的应用, 同时对改善高尘环境作业人员的呼吸防护质量具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Rana A. K., Mostafavi E., Alsanie W. F., Siwal S. S., Thakur V. K., *Ind. Crop. Prod.*, **2023**, *194*, 116331
- [2] Huang R. T., Zhu G. Y., Li X. Y., Tang D. Y., Zhang Y., Wang B., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230353 (黄荣廷, 朱桂英, 李欣雨, 唐道远, 张勇, 王斌, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230353)
- [3] Zhou G., Xu Y. X., Wang Y. M., Zheng L., Zhang Y. L., Li L., Sun B., Li S. L., Zhu Y. C., *J. Environ. Manage.*, **2023**, *343*, 118181
- [4] Fan J. G., Zhang J. F., Wang H. J., Wang X. T., Tang A. H., Liu Q. C., *Occup. Health Emerg. Rescue.*, **2021**, *39*(1), 1—5 (樊晶光, 张建芳, 王海椒, 王雪涛, 唐艾华, 刘其才. 职业卫生与应急救援, **2021**, *39*(1), 1—5)
- [5] Liang R. L., Dong C. Q., Yuan L., Jiang B. Y., Wang D. M., Chen W. H., *Chin. J. Ind. Hyg. Occup. Dis.*, **2022**, *40*(6), 476—480
- [6] Liu H., Yu J. Y., Zhang S. C., Ding B., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(23), 9485—9492
- [7] Liu J. X., Zhou Y. X., Zhu B. R., Zhang X., Zhang H. F., Jin X. Y., Zhang K. Q., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *327*, 124943
- [8] Shang H., Xu K. K., Li T., Yang H. R., Gao J. F., Li S. H., Zhu J. T., He X. J., Zhang S. H., Xu H., Shen B. L., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *458*, 132010
- [9] Xu S., Zhang D. A., Huang Q. W., Li J. Y., Yu J. Y., Wang X. F., Ding B., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *343*, 127164
- [10] Wang C. M., Song X. Y., Li T., Zhu X. J., Yang S. G., Zhu J. T., He X. J., Gao J. F., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(31), 37580—37592
- [11] Song X. Y., Tang M. K., Wang C. M., Zhu J. T., Huang S., Xu H., He X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(2), 20230352 (宋欣译, 唐梦珂, 王存民, 朱金佗, 黄胜, 徐欢, 何新建. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(2), 20230352)
- [12] Dong C. D., Chen C. W., Chen Y. C., Chen H. H., Lee J. S., Lin C. H., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *385*, 121575
- [13] Tang M. K., Jiang L., Wang C. M., Li X. Y., He X. J., Li Y. C., Liu C. H., Wang Y. Q., Gao J. F., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(21), 25919—25931
- [14] Jiang L., Zhu X. J., Li J. Q., Shao J., Zhang Y., Zhu J. T., Li S. H., Zheng L. N., Li X. P., Zhang S. H., Li H. G., Zhong G. J., Xu H., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *339*, 126708
- [15] Zhu G. Y., Li X. Y., Li X. P., Wang A., Li T., Zhu X. J., Tang D. Y., Zhu J. T., He X. J., Li H. G., Li S. H., Zhang L., Wang B., Zhang S. H., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(40), 47145—47157
- [16] Li X. C., Tang M. K., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230311 (李小川, 唐梦珂, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230311)
- [17] Zhou G., Niu C., Jiang L., Chen G. S., Wang Y. M., Xu Z., Liu R. L., Seeram R., *J. Clean. Prod.*, **2024**, *443*, 141008
- [18] Wang L., Gao Y. F., Xiong J. P., Shao W. L., Cui C., Sun N., Zhang Y. T., Chang S. Z., Han P. J., Liu F., He J. X., *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2022**, *606*(P2), 961—970
- [19] Song X. Y., Tang M. K., Wang C. M., Li X. Y., Zhu J. T., Shao J., Huang S., Wang B., Li X. P., Li H. G., Xu H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(9), 3554—3564
- [20] Wang C. M., He X. J., Zhu G. Y., Li X., Zhu X. J., Chen R. Z., Tian S. X., Li X. Y., Zhu J. T., Shao J., Gao J. F., Zhong G. J., Xu H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(24), 9290—9300

- [21] Li X. Y., Zhu G. Y., Tang M. K., Li T., Wang C. M., Song X. Y., Zhang S. H., Zhu J. T., He X. J., Hakkarainen M., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(22), 26812—26823
- [22] Lyu Y. H., Cheng Y. Y., Wang C. M., Li X. Y., Zhu G. Y., Zhang M. M., Zhu J. T., Xu H., *Acta Materiae Compositae Sinica*, **2024**, doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240902.001(吕英华, 陈雨阳, 王存民, 李欣雨, 朱桂英, 张明明, 朱金佗, 徐欢. 复合材料学报, **2024**, doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240902.001)
- [23] Lee J., Jung S., Park H., Kim J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(42), 50401—50410
- [24] Zhu G. Y., Wang C. M., Yang T., Gao N., Zhang Y. F., Zhu J. T., He X. J., Shao J., Li S. H., Zhang M. M., Zhang S. H., Gao J. F., Xu H., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *474*, 134781
- [25] Dai X., Li X., Wang X. L., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *338*, 82—91
- [26] Jiang Y., Liu H. Q., Tan X. H., Guo L. M., Zhang J. T., Liu S. N., Guo Y. J., Zhang J., Wang H. F., Chu W. G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(30), 25239—25249
- [27] Xu L. H., Li S. H., Mao H., Li Y., Zhang A. S., Wang S., Liu W. M., Lv J., Wang T., Cai W. W., Sang L., Xie W. W., Pei C., Li Z. Z., Feng Y. N., Zhao Z. P., *Science*, **2022**, *378*(6617), 308—313
- [28] Yang T., Xu K. K., Tang M. K., Zhu G. Y., Zhang Y. F., Zhu X. J., Li X., Shao J., Zhu J. T., Zhang M. M., He X. J., Zhang S. H., Zhu Y. B., Gao J. F., Zhong G. J., Xu H., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *354*, 128886
- [29] Liu W. L., Zhang H., Zhang W., Wang M., Li J. H., Zhang Y., Li H. Y., *J. Mater. Sci.*, **2020**, *55*(31), 15275—15287
- [30] Gao Y. L., Tian E. Z., Zhang Y. P., Mo J. H., *Appl. Mater. Today*, **2022**, *26*, 101369
- [31] Xu S., Zhang D., Huang Q. W., Li J. Y., Yu J. Y., Wang X. F., Ding B., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *343*, 127164
- [32] Li X. Y., Zhu G. Y., Wang C. M., Zhu J. T., Xu H., He X. J., *J. China Coal Society*, **2023**, *48*(10), 3885—3894(李欣雨, 朱桂英, 王存民, 朱金佗, 徐欢, 何新建. 煤炭学报, **2023**, *48*(10), 3885—3894)
- [33] Chen J. M., Zhang S. H., Dou Y. J., Han G. T., Wang N., Qu Z. H., Liu C. G., Li J. W., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *348*, 127772
- [34] Niu G. L., Tao Y. P., Xiang H. X., Yao Y. M., Yin S. Y., Ren M. S., Sun J. L., *Materials China*, **2024**, *43*(6), 513—524(牛桂玲, 陶银萍, 相恒学, 姚彧敏, 尹思语, 任慕苏, 孙晋良. 中国材料进展, **2024**, *43*(6), 513—524)
- [35] Zhang G. H., Zhu Q. H., Zhang L., Li L., Fu J., Wang S. L., Yuan W. L., He L., Tao G. H., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *465*, 133480
- [36] Zhu S. Y., Lu T., Wang Z. T., Peng D. M., Wang L. P., Huang Y., Yang H., *Mater. Lett.*, **2024**, *360*, 135961
- [37] Yang T., Zhu X. J., Zhang Y., Ke L., Zhu J. T., Huang R. T., Li S. H., Zhu Y. B., Zhang S. H., Zhong G. J., Xu H., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, *260*, 129566

(Ed.: W, K, M)